

CURABLE RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND CURED ITEM THEREO

Patent number: JP2003026762
Publication date: 2003-01-29
Inventor: OMORI FUMIHIRO; INABA SHINJI; FUJISHIRO KOICHI
Applicant: NIPPON STEEL CHEMICAL CO
Classification:
- international: **C08F290/06; C08G59/17; H05K1/03; H05K3/46; C08F290/00; C08G59/00; H05K1/03; H05K3/46; (IPC1-7): C08G59/17; C08F290/06; H05K1/03; H05K3/46**
- european:
Application number: JP20010212269 20010712
Priority number(s): JP20010212269 20010712

Report a data error here

Abstract of JP2003026762

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable resin which gives a curable resin composition which is curable at low temperatures, can be developed with an aqueous dilute alkali solution by a photo method, and is suitable as a solder resist for a printed circuit board or as an interlayer insulation film for a build-up substrate or a chip mounted substrate. **SOLUTION:** This curable resin comprises a compound represented by formula (1) (wherein R1 to R8 are each H, a halogen or a 1-6C hydrocarbon group; R is H or methyl; X is H, a 1-6C hydrocarbon group or a polybasic acid group represented by-OC-A(COOH)_n; A is a polybasic acid residue; and n is 1, 2 or 3) or its oligomer. The curable resin composition essentially contains the resin and a photor thermal polymerization initiator.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-26762

(P2003-26762A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 G 59/17		C 0 8 G 59/17	4 J 0 2 7
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	4 J 0 3 6
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 L 5 E 3 4 6
3/46		3/46	T

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-212269(P2001-212269)

(22) 出願日 平成13年7月12日 (2001.7.12)

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都品川区西五反田七丁目21番11号

(72) 発明者 大森 史博

千葉県木更津市清見台2丁目22番8号

(72) 発明者 稲葉 真司

千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所内

(74) 代理人 100082739

弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

最終頁に続く

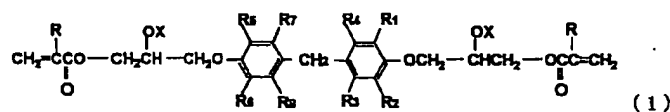
(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 低温硬化性で、フォト法による希アルカリ水による現像が可能で、プリント配線板のソルダーレジストやビルドアップ基板やチップ実装基板用の層間絶縁膜として好適な硬化性樹脂及び組成物を提供する。

* 【化1】

* 【解決手段】 下記一般式(1)で表される化合物又はそのオリゴマーからなる硬化性樹脂。並びに、この樹脂と光又は熱重合開始剤を必須成分とする硬化性樹脂組成物。



(1)

(但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は水素、ハロゲン又は炭素数1～6の炭化水素基を示し、 R は水素又はメチル基、 X は水素、炭

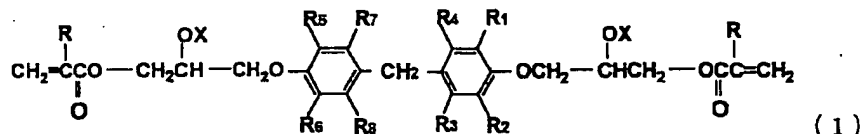
素数1～6の炭化水素基又は $-\text{OC}-\text{A}(\text{COOH})_n$ で表される多塩基酸基を示す。 A は多塩基酸の残基であり、 n は1、2又は3を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される化合物又は*

*該化合物とそのオリゴマーからなる硬化性樹脂。

【化1】



(但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は水素、ハロゲン又は炭素数1～6の炭化水素基を示し、 R は水素又はメチル基、 X は水素、炭素数1～6の炭化水素基又は $-\text{OC}-\text{A}(\text{COOH})_n$ で表される多塩基酸基を示す。 A は多塩基酸の残基であり、 n は1、2又は3を示す)

【請求項2】 ベンゼン環にハロゲン又は炭素数1～6の炭化水素基を有してもよいビスフェノールF型のエポキシ化合物又は該化合物とそのオリゴマーからなるエポキシ樹脂に、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステルを反応させて得られる化合物からなる硬化性樹脂。

【請求項3】 ベンゼン環にハロゲン又は炭素数1～6の炭化水素基を有してもよいビスフェノールF型のエポキシ化合物又は該化合物とそのオリゴマーからなるエポキシ樹脂に、(メタ)アクリル酸を反応させて得られる化合物からなる請求項2記載の硬化性樹脂に、多塩基酸化合物を反応させて得られるエステル結合を有する化合物からなる硬化性樹脂。

【請求項4】 一般式(1)中の X が多塩基酸基である化合物を5モル%以上含有する請求項1記載の硬化性樹脂。

【請求項5】 一般式(1)において X 中の多塩基酸基の割合が10～100モル%の範囲である請求項1記載の硬化性樹脂。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の硬化性樹脂と光又は熱重合開始剤を必須成分とする硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 更に、多官能アクリレートを含む請求項6記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 120～160℃の全範囲で、硬化時間を1時間とした場合の硬化率が80～95%である請求項6又は7記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 請求項6～8のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を光又は熱により硬化して得られる樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えばプリント基板の回路保護やビルドアップ基板、チップ実装基板等の絶縁層に使用することができる硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物及びこれを硬化して得られる硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ソルダーレジストインキはプリント配線板の露出した導体回路の絶縁保護被膜用及び回路のはんだ不要部分へのはんだ付着防止用に用いられる観点より、塗膜形成法としては通常スクリーン印刷法により塗布され、硬化被膜にはハンダ耐熱性、耐湿性、密着性、耐薬品性、耐メッキ性、耐電解腐蝕性が要求される。このタイプのソルダーレジストには熱硬化型と紫外線硬化型の二種があるが、前者は主にエポキシ樹脂、後者はエポシアクリレート樹脂が多用されてきた。しかし、近年、各種プリント配線板における導体回路パターンの微細化と位置精度向上と、更に実装部品の小型化により、ソルダーレジストによる絶縁被膜形成はスクリーン印刷法に変わり、フォトリソ法による画像形成が主流になりつつある。また、フォトリソ法によるレジストの現像は、従来は有機溶剤が用いられてきたが、大気汚染や安全性の観点から希アルカリ水溶液を使用することが望まれている。このような背景により、ソルダーレジストには従来のスクリーン印刷対応のエポキシ樹脂やエポシアクリレート樹脂では満足できないという問題が生じている。

【0003】 フォトリソ法及び希アルカリ水溶液現像への対応として、例えば、フェノールノボラック型エポシアクリレート樹脂又はビスフェノールAエポシアクリレート樹脂、あるいはこれらエポシアクリレート樹脂と酸二無水物の反応によるハーフエステル化物等が知られている(例えば、特開昭61-243869、特公昭56-40329)。しかし、これらの公知のエポシアクリレート樹脂又はその酸無水物変成物をソルダーレジスト用樹脂組成物として用いた場合、希アルカリ水溶液の現像性は満足するものの、物性を安定させるために硬化温度が少なくとも180℃以上必要であり、加熱設備にコストがかかるだけでなく、例えば、コア基板にガラスエポキシ基板を用いた場合、硬化温度が高すぎて基板の変色や反りをきたす恐れがある。更に、これら公知のエポシアクリレート樹脂又はその酸無水物変成物から得られる硬化被膜は、ハンダ耐熱性、耐湿性、密着性、耐薬品性、耐メッキ性、耐電解腐蝕性等が十分でないという問題がある。

【0004】 近年、プリント配線板の高密度化に伴い、MCM(マルチチップモジュール)用ビルドアップ基板やCSP(チップサイズパッケージ)等のチップ実装基板用の絶縁層には信頼性と耐ブレッシャークッカー性や耐サーマルサイクル性が要求されており、前記公知のエ

ポキシアクリレート樹脂やその酸無水物変成物をソルダーレジスト用樹脂組成物とした場合、十分な信頼性を発揮できないという問題もある。

【0005】このように、基板材料の耐熱性の制約や製造設備等の観点から低温硬化が可能でフォトリソ法による希アルカリ水による現像が可能で、かつプリント配線板のソルダーレジストに必要なハンダ耐熱性、耐湿性、密着性、耐薬品性、耐メッキ性、耐電解腐蝕性、並びにMCM等の高密度実装基板等の絶縁層硬化膜に要求される信頼性を十分に満足するものはなかった。

【0006】

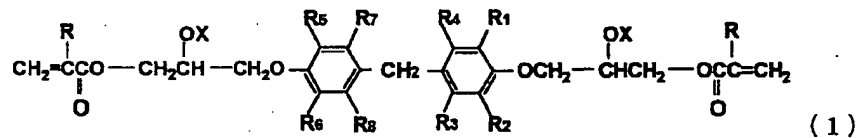
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は160℃以下の低温硬化とフォトリソ法による希アルカリ*

*水による現像が可能な硬化性樹脂及びそれを主たる樹脂成分とする硬化性樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、プリント配線板のソルダーレジストに必要なハンダ耐熱性、耐湿性、密着性、耐薬品性、耐メッキ性、耐電解腐蝕性及びビルドアップ基板の絶縁層等に要求される信頼性に優れた硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される化合物又は該化合物とそのオリゴマーからなる硬化性樹脂である。

【化2】



(但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は水素、ハロゲン又は炭素数1～6の炭化水素基を示し、 R は水素又はメチル基、 X は水素、炭素数1～6の炭化水素基又は $-\text{OC}-\text{A}(\text{COOH})_n$ で表される多塩基酸基を示す。 A は多塩基酸の残基であり、 n は1、2又は3を示す)

また、本発明は、ベンゼン環にハロゲン又は炭素数1～6の炭化水素基を有してもよいビスフェノールF型のエポキシ化合物又は該化合物とそのオリゴマーからなるエポキシ樹脂に、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステルを反応させて得られる化合物からなる硬化性樹脂である。更に、本発明は、前記エポキシ樹脂に、(メタ)アクリル酸を反応させて得られる化合物から硬化性樹脂に、多塩基酸化合物を反応させて得られるエステル結合を有する化合物からなる硬化性樹脂である。

【0008】また、本発明は、一般式(1)中の X が多塩基酸基である化合物を5モル%以上含有する前記の硬化性樹脂である。更に、本発明は、一般式(1)において X 中の多塩基酸基の割合が10～100モル%の範囲である前記の硬化性樹脂である。

【0009】また、本発明は、前記の硬化性樹脂と光又は熱重合開始剤を必須成分とする硬化性樹脂組成物、及びこの組成物に更に多官能アクリレートを含む硬化性樹脂組成物である。更に、本発明は、120～160℃の全範囲で、硬化時間を1時間とした場合の硬化率が80～95%である前記の硬化性樹脂組成物である。また、本発明は、前記の硬化性樹脂組成物を光又は熱により硬化して得られる樹脂硬化物である。

【0010】

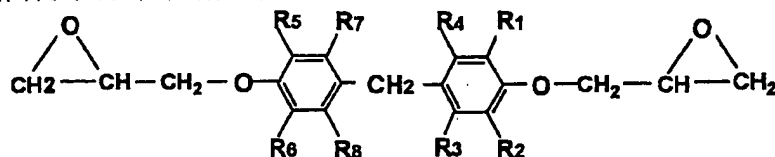
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の硬化性樹脂は、上記一般式(1)で表される化

合物又はそのオリゴマーからなり、平均の繰返し数は1～10、好ましくは1～5である。一般式(1)において、 R は水素又はメチル基であり、一分子中の R は同じでも異なってもよい。また、一般式(1)中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は独立に水素、ハロゲン又は炭素数1～6までの炭化水素基を表す。炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基が挙げられる。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ は水素原子又はメチル基であることが好ましく、メチル基等の炭化水素基である場合、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 のように対象の位置が同じ炭化水素基であることが好ましい。好ましい例としては、全部が水素又はメチル基である場合と、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、 R_5 と R_6 、 R_7 と R_8 からなる3つの組合せの1つ、2つ又は3つの組合せがメチル基である場合がある。

【0011】上記一般式(1)において、 X は水素、炭素数1～6の炭化水素基又は $-\text{OC}-\text{A}(\text{COOH})_n$ で表される多塩基酸基を示す。ここで、 A は多塩基酸の残基であり、 n は1、2又は3を示す。一般式(1)において、 X は全部が同一である必要はなく、一分子中に、水素と炭化水素基又は多塩基酸基を有していても、多塩基酸基と水素又は炭化水素基を有していても差し支えない。更に、本発明の硬化性樹脂は、一分子中に水素、炭素数1～6の炭化水素基又は $-\text{OC}-\text{A}(\text{COOH})_n$ で表される多塩基酸基のみを有する化合物、一分子中に水素と炭化水素基若しくは多塩基酸基を有している化合物、又は多塩基酸基と水素若しくは炭化水素基を有している化合物単独からなる樹脂であっても、上記化合物のいくつかを含む混合物からなる樹脂であることもできる。 X の一部が多塩基酸基である場合は、上記化合物のいくつかを含む混合物からなる

樹脂であることが多く、好ましい硬化性樹脂を与える。

【0012】上記一般式(1)において、Xが水素である化合物は、下記一般式(2)で表されるビスフェノールF型のエポキシ化合物又はそのオリゴマーからなるエポキシ樹脂、好ましくは平均の繰返し数が1~5、より*



(2)

(但し、 $R_5 \sim R_8$ は水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1~6までの炭化水素基を表す)

ここで、アクリル酸、メタクリル酸の中でも、好ましくは、アクリル酸である。反応は通常、 $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で1時間から20時間の範囲で行われる。

【0013】前記一般式(1)で、Xが炭素数1~6の炭化水素基である化合物の場合は、前記エポキシ樹脂と、 CH_2CRCOOX (RはH又はメチル基を示す)で表される(メタ)クリル酸エステルを反応させて製造することができる。

【0014】(メタ)クリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル※

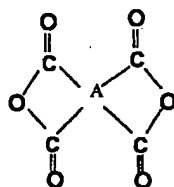
*好ましくは1~2のエポキシ樹脂と、(メタ)アクリル酸(アクリル酸、メタクリル酸又はその両者を意味する)を反応させて製造することができる。

【化3】

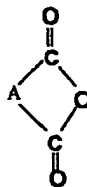
※ル、アクリル酸プロピルエステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸プロピルエステル等の低級アルキルエステルが好ましく挙げられる。反応は通常、 $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で1時間から20時間の範囲で行われる。

【0015】前記一般式(1)で、Xが多塩基酸基である化合物の場合は、一般式(1)でXがHの化合物と、多塩基酸化合物、代表的には下記一般式(3)で表される酸二無水物又は下記一般式(4)で表される酸一無水物と反応させて製造することができる。また、多塩基酸としては無水トリメリット酸等であることもできる。

【化4】



(3)



(4)

(但し、Aは芳香族又は脂肪族の多塩基酸の残基を示し、置換基を有し得る)

【0016】酸二無水物としてはジフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸無水物、アントラセンテトラカルボン酸無水物、フェナントレンテトラカルボン酸無水物、ヘキサフルオロイソプロピリデンビス(フタル酸無水物)、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメート)、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、テトラメチルジシロキサンテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。好ましくは、ビフェニルテトラカルボン酸無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物が挙げられる。

【0017】酸一無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ドデシル無水コハク酸、無水クロレンジック酸、無水トリメリット酸がある。

好ましくは、テトラヒドロフタル酸無水物が挙げられる。

【0018】一般式(1)において、Xが単一の化合物又はオリゴマーを得るには、代表的には、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルから選ばれる1種類の化合物を、一般式(2)で表されるエポキシ化合物又はオリゴマーと理論量反応させるか、1種類の多塩基酸化合物を一般式(1)で表される化合物又はオリゴマーのXがHの化合物と理論量反応させることにより得られる。Xが異なる化合物又はオリゴマーを得るには、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルから選ばれる2種類以上の化合物を併用するか、一般式(1)のXの少なくとも一部がHの化合物又はオリゴマーと2種類以上の多塩基酸化合物を反応させるか、Hに対して理論量以下の多塩基酸を反応させることにより得られる。例えば、多塩基酸として、酸一無水物と酸二無水物を併用することも可能であり、好ましくはXの5モル%以上、より好ましくは10~100モル%、更に好ましくは20~80モル%を多塩基酸基とすることが有利であり、酸一無水物と酸二無水物から生じる多塩基酸基の割合は、10/90~90/10程度とすることが

よい。なお、酸二無水物を使用した場合は、一般式(1)中の2つのXと酸二無水物が反応してオリゴマーを形成することがあるが、これも本発明の熱硬化性樹脂である。

【0019】本発明の熱硬化性樹脂に光重合開始剤やラジカル重合開始剤を配合することにより、本発明の硬化性樹脂組成物が得られる。その他、多官能アクリレートを配合することも有利である。本発明の硬化性樹脂組成物中の樹脂成分(樹脂及び硬化後樹脂となる成分)の30wt%以上、好ましくは50wt%以上、より好ましくは70wt%以上が、本発明の熱硬化性樹脂であることがよい。

【0020】光重合開始剤としては、公知の種々の光重合開始剤を使用することができる。好ましい光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノールプロパン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、アセトフェノンジメチルケタール、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。これらは単独でも、又は2種以上混合しても使用することができる。

【0021】光重合開始剤の使用量は、一般式(1)で表わされる化合物100重量部に対して、0~100重量部、好ましくは0.5~40重量部、より好ましくは1~10重量部である。また、硬化性樹脂組成物100重量部に対して、通常0~50重量部であり、好ましくは1~20重量部である。熱重合開始剤を使用する場合は、光重合開始剤は使用しなくともよいが、本発明の硬化性樹脂組成物を露光、現像性に優れるので、光重合開始剤を使用して光硬化性樹脂組成物として使用することが有利である。

【0022】更に、これらの光重合開始剤と公知の光増感剤の1種又は2種以上を同時に使用することができる。光増感剤としては、例えば、ミヒラーズケトン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等を挙げることができる。光増感剤の使用量は、一般式(1)で表わされる化合物100重量部に対して、0~20重量部、好ましくは0.02~10重量部、より好ましくは0.05~2重量部である。また、硬化性樹脂組成物100重量

部に対して、通常0~10重量部であり、好ましくは0.01~5重量部である。

【0023】熱重合を行わせるためには、ラジカル重合開始剤を配合することが好ましいが、光硬化のみを行わせる場合は配合しなくともよい。好ましいラジカル重合開始剤としては、例えば、公知のベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート、tert-ブチルパーオキシビバレート等の過酸化化合物、及び1,1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カルボニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-(メチルイソブチレート)、 α , α -アゾビス-(イソブチロニトリル)、4,4'-アゾビス-(4-シアノバレイン酸)等のアゾ化合物等を例示することができる。熱重合開始剤の使用量は、一般式(1)で表わされる化合物100重量部に対して、0~100重量部、好ましくは0.02~60重量部、より好ましくは0.05~2重量部である。また、本発明の硬化性樹脂組成物100重量部に対して0~50重量部、好ましくは0.01~30重量部である。

【0024】本発明の樹脂硬化物の密着性、硬度、耐アルカリ性、平坦性などの特性を向上させるため、上記一般式(1)を有する樹脂組成物中に必要に応じて、エポキシ樹脂(フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、トリスフェノールメタン系エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等)や、これらエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレートや、このエポキシ(メタ)アクリレートと前記酸二無水物とを反応させて得られる反応生成物等の高分子不飽和基含有樹脂や、重合可能な単官能並びに多官能(メタ)アクリル酸エステル類を配合することができる。

【0025】多官能(メタ)アクリル酸エステル類としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジベートジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、カプロラクタン変性ジシクロペンタニルジアクリレート、EO変性リン酸ジアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、イソジアヌレートジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)ア

クリレート、PO変性トリメチロールトリメチロールプロバントリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジベンタエリスリトールペンタアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクタン変性ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、1, 3-ビス(3-アクリロキシプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アクリロキシプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等を挙げることができる。

【0026】その他、無機充填剤(例えば、タルク、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、酸化マグネシウム等)や、チキソトロピー剤(例えば、アエロジル等)や、熱可塑性エラストマーや、ゴム成分(アクリルニトリルゴム、ニトリルブタジエンゴム等)や、メラミン樹脂(例えば、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサプトキシメラミン等)や、レベリング剤(例えば、シリコン、弗素系ポリマー、アクリル共重合体等)や、シランカップリング剤(例えば、エポキシ基含有トリメトキシシラン、メルカプト基含有トリメトキシシラン等)や、着色顔料(例えば、シアニンググリーン、シアニンブルー等)や、消泡剤や、紫外線吸収剤や、酸化防止剤や、重合禁止剤や、レベリング剤等を添加することが可能である。

【0027】本発明の樹脂組成物で使用する多官能(メタ)アクリレートとしては、上記の多官能(メタ)アクリレートが使用できる。好ましくは、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアジベートジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシシバリン酸ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクタン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、EO変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロバントリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジベンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロバントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロバントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジベンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクタン変性ジベンタエリスリトールヘキサ

(メタ)アクリレート、1, 3-ビス(3-アクリロキシプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アクリロキシプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンなどが挙げられる。これらの多官能(メタ)アクリレートは上記光硬化もしくは熱硬化を更に十分なものとし、硬化物の耐薬品性、耐酸性、耐熱性、機械特性、誘電率、誘電正接等を向上させるために用いるものであり、単独で用いてもよい、2種以上組合せて用いてもよい。

10 【0028】多官能(メタ)アクリレートを配合する場合の使用量は、本発明の硬化性樹脂100重量部に対して、通常5~100重量部、更に誘電率、誘電正接の向上のためには好ましくは、10~50重量部の範囲で選ばれる。この量が5重量部未満では光硬化性が不十分であって、硬化物の耐薬品性、耐酸性、耐熱性、機械特性、誘電性等の向上効果が十分に発揮されないし、100重量部を超えると表面硬化が良すぎるために表面層に亀裂が生じたり、内部までの硬化されにくくなる。また、この使用量は、硬化性樹脂組成物100重量部に対して、通常2, 5~50重量部であり、好ましくは5~25重量部である。

【0029】本発明の樹脂硬化物とするための硬化性樹脂組成物は、前記したように一般式(1)で表わされる化合物又はオリゴマーからなる硬化性樹脂を必須とし、光重合開始剤等の添加剤を配合したものであるが、好ましい組成物としては次のようなものがある。本発明の硬化性樹脂100重量部に対し、光重合開始剤：1~20重量部、好ましくは1~5重量部、光増感剤：0.01~5重量部、好ましくは0.5~2重量部、ラジカル重合開始剤：0.01~30重量部、好ましくは0.05~2重量部、3官能以上の多官能(メタ)アクリレート：5~50重量部、好ましくは10~50重量部、エポキシ樹脂：5~30重量部、好ましくは10~20重量部、溶媒：所望の粘度とする量、その他の固形分：0~50重量部、好ましくは0~20重量部。

【0030】ここで、本発明の硬化性樹脂としては、Xが多塩基酸の残基である割合が10~100%の化合物が好ましく、本発明の硬化性樹脂が、固形分中に占める割合は50重量%以上であることが好ましい。なお、樹脂組成物にエポキシアクリレート、多官能アクリレート等が配合される場合で、これが一般式(1)で表わされる化合物でもある場合は、一般式(1)で表わされる化合物として計算する。

40 【0031】本発明の硬化性樹脂組成物のうち、好ましいものとしては、120~160℃の全範囲において、硬化時間を1時間とした場合に80~95%の硬化率を示すものが挙げられる。この場合には、光又は熱重合開始剤を必須成分として含有させることがよい。ここで用いられる光又は熱重合開始剤の種類とその添加量は特に限定されるものではないが、光重合開始剤と光増感剤を

併用して用いることがよい。そしてその含有量は、本発明の硬化性樹脂100重量部に対して、光重合開始剤を0.5〜7重量部、光増感剤を0.01〜2の範囲で含有させることが好ましい。硬化性樹脂組成物を硬化させた場合、硬化率が80%に満たないとハンダ耐熱性や耐湿信頼性等の実装時の信頼性が低下するので好ましくなく、また、95%を超えると現像の際の解像度が低下するので好ましくない。

【0032】本発明の硬化性樹脂硬化物は、公知の方法により得ることができる。例えば、プリント基板にスクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、スピンコート法、カーテンコート法により、樹脂組成物を5〜100 μ mの膜厚で塗布し、塗膜を室温〜140℃で加熱時間1分〜120分間、好ましくは60℃〜120℃で加熱時間5分〜60分間乾燥させ、更に紫外線照射又は加熱により硬化物が得られる。熱硬化条件は通常100℃〜270℃、好ましくは160〜250℃で、加熱時間は30分〜2時間である。

【0033】樹脂組成物がアルカリ現像性樹脂の場合は前記の方法にて塗布乾燥後、フォトリソマスクを塗膜に直接接触させ、次いで紫外線を照射し、更に0.1〜2重量%炭酸ソーダ水溶液、0.1〜2重量%ジエタノールアミン、0.1〜2重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等のアルカリ水溶液で塗膜の未照射部分を溶解除去する。更にこれを100℃〜270℃、好ましくは160〜250℃で、加熱時間は30分〜2時間で熱硬化することにより硬化物が得られる。

【0034】希薄アルカリ水溶液による現像が可能で、光によりパターンニングされた硬化膜を得るには、一般式(1)中のXとして多塩基酸基を有する硬化性樹脂を含む樹脂組成物を用いる。一般式(1)においてX中の多塩基酸基の割合は10〜100%であり、好ましくは50〜100%の範囲である。多塩基酸基の割合が10未満であると未露光部がアルカリ水溶液に溶解しにくい。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により詳細に説明する。

実施例1

還流冷却器付き500ml四つ口フラスコ中にて、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロピルオキシ)-3,3',5,5'-тетраметилジフェнилметан(エポキシ樹脂A)68.36g(0.35当量、エポキシ当量195.30g/eq)にアクリル酸25.22g(0.35当量)2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.04g、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム0.16g、テトラエチルアンモニウムブロマイド0.35g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート23.53gを添加し、80〜90℃にて24時間加熱攪拌し、エポキシアクリレート溶液を得た。次に、このエポキシアクリレート溶液117.65g(固形分94.11g、0.352当量)に

ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物(略号BPDA)25.89g(0.176当量)、テトラヒドロ酸二無水物(略号THPA)13.39g(0.088当量)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(略号PGMEA)79.18gを加え、まず123〜126℃に加熱下に2時間攪拌し、未溶解の固体がないことを確認した後、温度を下げて更に59〜62℃にて8時間の加熱攪拌を行った結果、淡黄色透明の粘調な樹脂溶液を得た。この溶液の樹脂固形分濃度は56.5%、溶液酸価は54.0mgKOH/gであった。この樹脂のNMRチャートを図1に示す。

【0036】実施例2

実施例1と同様にして得られたエポキシメタクリレート溶液117.65g(固形分94.12g、0.352当量)にBPDA34.70g(0.236当量)、PGMEA75.86gを加え、まず123〜126℃に加熱下に2時間攪拌し、未溶解の固体がないことを確認した後、温度を下げて更に59〜62℃にて8時間の加熱攪拌を行った結果、淡黄色透明の粘調な樹脂溶液を得た。この溶液の樹脂固形分濃度は56.5%、溶液酸価は52.0mgKOH/gであった。

【0037】比較例1

還流冷却器付き500ml四つ口フラスコ中にて、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート溶液(共栄社化学(株)製EX-5000)181.91g(固形分145.53g、0.5当量)に、THPA76.08g(0.5当量)、PGMEA134.57g、テトラエチルアンモニウムブロマイド0.44gを加え、90〜100℃に加熱下に2時間攪拌し、未溶解の固体がないことを確認した後、温度を下げて更に59〜62℃にて8時間の加熱攪拌を行った結果、淡黄色透明の粘調な樹脂溶液を得た。この溶液の樹脂固形分濃度は56.5%、溶液酸価は56.8mgKOH/gであった。

【0038】実施例3

実施例1で得られた樹脂溶液58.31重量部に、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート(東亜合成社製M-360)14.12重量部、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノールプロパン(イルガキュア907)1.41重量部、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン(別名ミヒラズケトン)0.05重量部、エポキシ樹脂A又はエポキシ樹脂B(ジャパンエポキシレジン製YX-4000H)10.72重量部、シランカップリング剤0.54重量部、レベリング剤0.277重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PEGMEA)14.67重量部を添加し、室温にて3時間攪拌し、溶解させて硬化性樹脂組成物を得た。

【0039】〔熱紫外線樹脂硬化膜基板及び硬化フィルムの製造方法〕実施例3にて調製した熱紫外線樹脂組成物をスピンコート法により、ガラスエポキシ基板(FR

ー4)上に、アルミニウム蒸着シリコンウエハ上に全面塗布し、110℃、10分間予備乾燥した。次にフォトマスクを介して塗膜を超高圧水銀灯にて365nmの波長の光を200mj/cm²露光し、1重量%ジエタノールアミン水溶液中で30秒間現像し、後露光として1800mj/cm²照射し、その後160℃で60分間熱硬化した。得られた硬化被膜は50μm膜厚で非常に均一であり、表面は平滑性に優れていた。アルミニウム蒸着シリコンウエハ上に塗布硬化させた被膜を塩酸に浸漬させることで、シリコンウエハより剥離させ、硬化フィルムを得た。

【0040】〔硬化被膜の評価方法〕上述の方法により製造された熱紫外線樹脂硬化膜基板及び硬化フィルムを用いて以下の方法によりその特性を測定した。

【0041】塗膜の乾燥性：JIS-K5400に準じて評価した。評価のランクは次の通りである。

- ：全くタックが認められないもの
- △：わずかにタックが認められるもの
- ×：顕著にタックが認められるもの

【0042】アルカリ水溶液に対する現像性：1重量%のジエタノールアミン水溶液に30秒間浸漬して現像を行った。現像後、40倍に拡大して残存する樹脂を目視で評価した。

- ：完全に現像できたもの
- △：薄く現像されない部分があるもの
- ×：現像されない部分がかかなりあるもの

【0043】ガラス転移温度：シリコンウエハから剥離した硬化フィルム(幅5mm、長さ15mm)を試験片とし、その粘弾性を粘弾性測定装置(DMA、UBM社製)にて測定し、tanδのピーク温度をガラス転移温度とした。

【0044】硬化性：シリコンウエハ上にスピンコート法にて4～6μmになるように塗布し、前記と同条件にて乾燥、硬化させた。FT-IRにて透過法にてスペクトルを測定した。硬化率は二重結合の面内変角振動の吸収スペクトル(1405cm⁻¹)とベンゼン核の伸縮振動(1500cm⁻¹)の面積比より硬化前を基準に変化率により求めた。

【0045】耐湿性：ガラスエポキシ基板(FR-4)に塗布硬化したものを試験片とし、100℃の煮沸水中で2時間煮沸後の、硬化膜の外観変化を目視で観察した。

- ：外観変化なし
- △：硬化膜の一部分に膨潤が見られる
- ×：硬化膜のかかなりの部分に膨潤及び変形が見られる

【0046】半田耐熱性：ガラスエポキシ基板(FR-4)に塗布硬化したものを試験片とし、JISC6481に準じ、260℃の半田浴への試験片の10秒浸漬を10回行い、外観の変化を目視で観察した。評価のランクは次のとおりである。

○：外観変化無し

△：硬化膜の一部分に変色が認められる。

×：硬化膜のかかなりの部分に浮き、剥がれ、半田潜りが認められる

【0047】基板との密着性：銅張基板上に塗布硬化した被膜に、少なくとも100個の基盤目を作るようにクロスカットを入れ、次いで、粘着テープ(セロテープ、積水化学製)を用いてピーリング試験を行い、基盤目の剥離状態を目視で観察した。評価のランクは次のとおりである。

- ：全ての測定点で全く剥離が認められないもの
- △：100の測定点中1～20の点で剥離が認められるもの

×：100の測定点中21以上の点で剥離が認められるもの

【0048】耐アルカリ性：密着性試験と同じ試験片を5wt%の水酸化ナトリウム水溶液に25℃、24時間浸漬し、浸漬後の外観を目視で観察した。評価のランクは次のとおりである。

- ：外観変化なし
- △：硬化膜の一部分が剥がれる
- ×：硬化膜のかかなりの部分に浮きが見られ、硬化膜が容易に剥がれる

【0049】耐酸性：密着性試験と同じ試験片を5wt%の塩酸水溶液に25℃、24時間浸漬し、浸漬後の外観を目視で観察した。評価のランクは次のとおりである。

- ：外観変化なし
- △：硬化膜の一部分が剥がれる
- ×：硬化膜のかかなりの部分に浮きが見られ、硬化膜が容易に剥がれる

【0050】耐溶剤性：密着性試験と同じ試験片をN-メチル-2-ピロリドン中に40℃で10分間浸漬し、浸漬後の外観を目視で観察した。評価のランクは次のとおりである。

- ：外観変化なし
- △：硬化膜の一部分に膨潤が見られる
- ×：硬化膜のかかなりの部分に膨潤及び溶剤の浸透が見られる

【0051】耐金メッキ性：密着性試験と同じ試験片を10%硫酸水溶液に浸漬させた後、「オートロネックスCI」(セルレックス社製金メッキ液)を用い、液温40℃、電流密度1A/dm²の条件で10分間金メッキを行って、2.0μmの厚さの金メッキを析出させた後、塗膜の状態を耐酸性と同様に評価した。

【0052】耐ブレッシャークッカー性：銅パターンを施したガラスエポキシ基板をブレッシャークッカーテスト装置(タバイエスベック株式会社製)にて121℃、100%RH、2気圧の条件にて300時間試験した後、銅パターン上の硬化被膜の状態を顕微鏡にて観察し

た。評価のランクは次のとおりである。

○：外観変化なし

△：硬化膜の一部分に気泡や剥がれがみられる

×：硬化膜のかかなりの部分に気泡や剥がれがみられる

【0053】耐サーマルサイクル性：銅パターンを施したガラスエポキシ基板を気相熱衝撃試験機（タバイエスベック社製）にて-65℃と125℃間の温度サイクルを与え、硬化膜にクラックや剥がれが発生するまでのサイクル数を測定した。

【0054】実施例4～6

実施例1～2で得られた樹脂溶液を用いて実施例3と同様にして表1に示した各種材料を用い、表1に示した配合組成（数値は重量部）で配合し、感光性樹脂組成物を*

* 作製し、実施例3と同様の方法により感光性樹脂硬化膜基板及び硬化フィルムを作製し、実施例3と同様の方法によりその特性を測定した。

【0055】比較例2

比較例1で得られた樹脂溶液を用いて実施例3と同様にして表1に示した各種材料を用い、表1に示した配合組成（数値は重量部）で配合し、熱紫外線樹脂組成物を作製し、実施例3と同様の方法により熱紫外線樹脂硬化膜基板及び硬化フィルムを作製し、実施例3と同様の方法によりその特性を測定した。表1の数字の単位は重量部である。

【0056】

【表1】

配合剤	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 2
実施例1の樹脂	58.31		58.31	58.31	
実施例2の樹脂		58.31			
比較例1の樹脂					58.31
M-360	14.12	14.12	14.12		
DPHA				14.12	14.12
Irgacure 907	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
ミラズ・ケトン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
エポキシ樹脂A	10.72	10.72		10.72	
エポキシ樹脂B			10.72		10.72
シランカップリング剤	0.54	0.54	0.54	0.54	0.574
レベリング剤	0.27	0.27	0.27	0.27	0.287
PGMEA	14.67	14.67	14.67	14.67	13.014

【0057】

※ ※【表2】

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 2
塗膜の乾燥性	○	○	○	○	○
現像性	○	○	○	○	×
ガラス転移温度 (℃)	240	250	240	250	180
硬化性(%)	81	80	85	90	60
耐湿性	○	○	○	○	△
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	△
密着性	○	○	○	○	×
耐アルカリ性	○	○	○	○	○
耐酸性	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○
耐金メッキ性	○	○	○	○	○
耐フッ素エタノール性	○	○	○	○	×
耐サーマルサイクル性	>800	>800	>800	700	100
耐マイグレーション性	○	○	○	○	△

【0058】

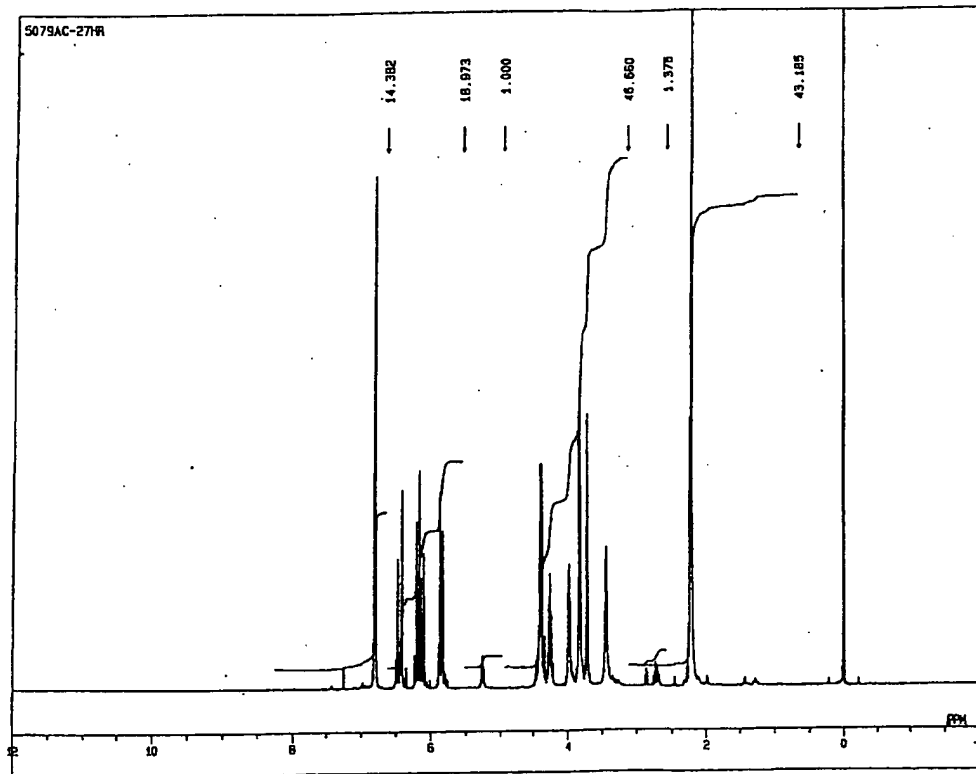
【発明の効果】本発明によれば、160℃以下の低温硬化、及びフォトリソによる希アルカリ水による現像が可能で、かつハンダ耐熱性、耐湿性、硬度、耐薬品性、耐メッキ性、耐電解腐蝕性に優れるため、プリント配線板の

ソルダーレジストに好適であるだけでなく、更に信頼性にも優れるため、ビルドアップ基板やCSP等のチップ実装基板用の層間絶縁膜として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 硬化性樹脂のNMRチャート

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 藤城 光一
東京都品川区西五反田7丁目21番11号 新
日鐵化学株式会社内

F ターム(参考) 4J027 AE02 BA08 BA19 BA25 BA27
BA29 CB03 CB10 CC02 CC03
CD06
4J036 AD08 CA21 EA04 GA26 JA08
5E346 CC08 CC09 EE31

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-026762

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.Cl.

C08G 59/17
C08F290/06
H05K 1/03
H05K 3/46

(21)Application number : 2001-212269

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.2001

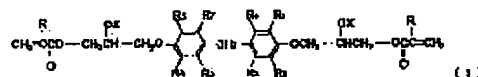
(72)Inventor : OMORI FUMIHIRO
INABA SHINJI
FUJISHIRO KOICHI

(54) CURABLE RESIN, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND CURED ITEM THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable resin which gives a curable resin composition which is curable at low temperatures, can be developed with an aqueous dilute alkali solution by a photo method, and is suitable as a solder resist for a printed circuit board or as an interlayer insulation film for a build-up substrate or a chip mounted substrate.

SOLUTION: This curable resin comprises a compound represented by formula (1) (wherein R1 to R8 are each H, a halogen or a 1-6C hydrocarbon group; R is H or methyl; X is H, a 1-6C hydrocarbon group or a polybasic acid group represented by $-\text{OC}-\text{A}(\text{COOH})_n$; A is a polybasic acid residue; and n is 1, 2 or 3) or its oligomer. The curable resin composition essentially contains the resin and a photor thermal polymerization initiator.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

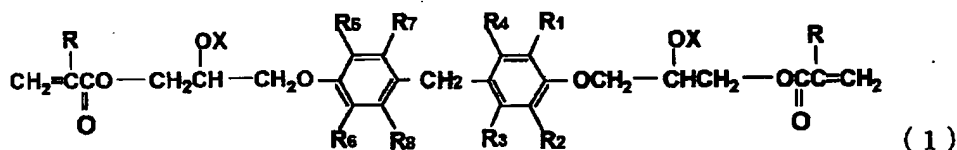
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Hardenability resin which consists of the compound or this compound expressed with the following general formula (1), and its oligomer.

[Formula 1]



(However, R1-R8 show hydrogen, a halogen, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, and R shows hydrogen or a methyl group, and the polybasic acid radical as which X is expressed in hydrogen, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, or -OC-A(COOH) n.) A is the residue of polybasic acid and n shows 1, 2, or 3.

[Claim 2] Hardenability resin which consists of a compound which the low-grade alkyl ester of an acrylic acid (meta) or (meta) an acrylic acid is made to react to the epoxy resin which becomes the benzene ring from the epoxy compound of a bisphenol female mold or this compound which may have a halogen or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, and its oligomer, and is obtained.

[Claim 3] Hardenability resin which consists of a compound which has the ester bond which a polybasic acid compound is made to react to the hardenability resin according to claim 2 which consists of a compound which an acrylic acid (meta) is made to react to the epoxy resin which becomes the benzene ring from the epoxy compound of a bisphenol female mold or this compound which may have a halogen or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, and its oligomer, and is obtained, and is obtained.

[Claim 4] the compound whose X in a general formula (1) is a polybasic acid radical — more than 5 mol % — the hardenability resin according to claim 1 to contain.

[Claim 5] Hardenability resin according to claim 1 which is the range whose percentage of the polybasic acid radical in X is 10 - 100-mol % in a general formula (1).

[Claim 6] The hardenability resin constituent which uses hardenability resin according to claim 1 to 5 and light, or a thermal polymerization initiator as an indispensable component.

[Claim 7] Furthermore, the hardenability resin constituent containing polyfunctional acrylate according to claim 6.

[Claim 8] The hardenability resin constituent according to claim 6 or 7 whose rate of hardening at the time of making the setting time into 1 hour in [all] 120-160 degrees C is 80 - 95%.

[Claim 9] The resin hardened material which hardens a hardenability resin constituent according to claim 6 to 8 with light or heat, and is obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hardened material which hardens the hardenable resin, the hardenable resin constituent, and this which can be used for insulating layers, such as circuit protection of a printed circuit board, and a build up substrate, a chip mounting substrate, and is obtained.

[0002]

[Description of the Prior Art] the conductor with which the printed wired board exposed solder resist ink — from the viewpoint used for the object for the insulating protective coatings of a circuit, and the soldering arrival prevention to the solder garbage of a circuit, as a paint film forming method, it is usually applied by screen printing, and pewter thermal resistance, moisture resistance, adhesion, chemical resistance, plating-proof nature, and an electrolysis-proof corrosive are required of a hardening coat. Although there are two sorts, a heat-curing mold and an ultraviolet curing mold, in this type of solder resist, as for the former, the epoxy resin has been used abundantly, and, as for the latter, epoxy acrylate resin has mainly been used. However, the conductor in recent-years and various printed wired boards — insulating coat formation according to a solder resist by the miniaturization of mounting components further with detailed-izing of a circuit pattern and the improvement in location precision changes to screen printing, and the image formation by the photograph method is becoming in use. Moreover, the development of the resist by the photograph method is wanted to use a dilute-alkali water solution from a viewpoint of air pollution or safety, although the organic solvent has been used conventionally. According to such a background, the problem of being unable to be satisfied with the epoxy resin or epoxy acrylate resin of the conventional screen-stencil correspondence has arisen in the solder resist.

[0003] As correspondence to the photograph method and dilute-alkali water-solution development, the half esterification object by the reaction of phenol novolak mold epoxy acrylate resin [for example,] bisphenol A epoxy acrylate resin or these epoxy acrylate resin, and acid 2 anhydride etc. is known (for example, JP.61-243869.A, JP.58-40329.B). However, although the development nature of a dilute-alkali water solution is satisfied when these well-known epoxy acrylate resin or the acid-anhydride conversion object of those is used as a resin constituent for solder resists, in order to stabilize physical properties, at least 180 degrees C or more of curing temperature are required, and when cost not only starts a heating facility, but a glass epoxy group plate is used for example, for a core substrate, there is a possibility of curing temperature being too high and causing discoloration and the curvature of a substrate. Furthermore, the hardening coat obtained from these well-known epoxy acrylate resin or its acid-anhydride conversion object has the problem that pewter thermal resistance, moisture resistance, adhesion, chemical resistance, plating-proof nature, an electrolysis-proof corrosive, etc. are not enough.

[0004] In recent years, when dependability, pressure cooker-proof nature, and thermal-proof cycle nature are demanded of the insulating layer for chip mounting substrates, such as a build up substrate for MCM (multi chip module), and CSP (chip-size package), and said well-known

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/02/02

JP.2003-026762.A [DETAILED DESCRIPTION]

3/11 ページ

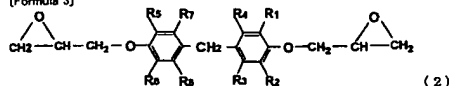
[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail, from the compound by which the hardenable resin of this invention is expressed with the above-mentioned general formula (1), or its oligomer — becoming — an average number of cycles — 1-10 — it is 1-5 preferably, in the general formula (1), R is hydrogen or a methyl group, and even if R in a monad is the same, it may differ. Moreover, R1-R8 express hydrogen, a halogen, or the hydrocarbon group to carbon numbers 1-8 independently among a general formula (1). As an example of a hydrocarbon group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, n-pentyl radical, n-hexyl group, a 2-ethylhexyl radical, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, and a phenyl group are mentioned. It is desirable that they are a hydrogen atom or a methyl group, and when it is hydrocarbon groups, such as a methyl group, as for R1-R8, it is desirable that the target location is the same hydrocarbon group like R1, and R5, R2 and R6. As a desirable example, one of the case where all are hydrogen or a methyl group, and the three combination set to R1, and R5 and R2 from R6, R3, and R8, two, or three combination may be methyl groups.

[0011] In the above-mentioned general formula (1), X shows the polybasic acid radical expressed with hydrogen, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, or —OC—A(COOH)n. Here, A is the residue of polybasic acid and n shows 1, 2, or 3. In a general formula (1), even if all do not need to be the same and have hydrogen, the hydrocarbon group, or the polybasic acid radical in the monad, and X has a polybasic acid radical, hydrogen, or a hydrocarbon group, it does not interfere, furthermore, the compound which has the compound which has only the polybasic acid radical as which the hardenable resin of this invention is expressed in hydrogen, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, or —OC—A(COOH)n in a monad, the compound which has hydrogen, the hydrocarbon group, or the polybasic acid radical in the monad or a polybasic acid radical, hydrogen, or a hydrocarbon group — since independent, even if it is becoming resin, it can also be resin which consists of mixture containing some of above-mentioned compounds. When a part of X is a polybasic acid radical, it is resin which consists of mixture containing some of above-mentioned compounds in many cases, and desirable hardenable resin is given.

[0012] The epoxy resin with which the compound whose X is hydrogen consists of an epoxy compound of the bisphenol female mold expressed with the following general formula (2), or its oligomer in the above-mentioned general formula (1) — desirable — an average number of cycles — 1-5 — the epoxy resin of 1-2 and an acrylic acid (meta) (an acrylic acid, a methacrylic acid, or its both are meant) can be made to be able to react more preferably, and it can manufacture.

[Formula 3]



(2)

(However, R1-R8 express the hydrocarbon group to a hydrogen atom, a halogen atom, or carbon numbers 1-6)

Here, it is an acrylic acid preferably also in an acrylic acid and a methacrylic acid. A reaction is usually performed in 1 to 20 hours in 50 degrees C - 150 degrees C.

[0013] By said general formula (1), when X is the compound which is the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, the krill acid ester expressed in CH2CRCOOX (R shows H or a methyl group) as said epoxy resin (meta) can be made to be able to react, and it can manufacture.

[0014] (Meta) As krill acid ester, low-grade alkyl ester, such as acrylic-acid methyl ester, ethyl-acrylate ester, acrylic-acid propyl ester, methacrylic acid methylester, ethyl methacrylate ester, and methacrylic-acid propyl ester, is mentioned preferably, for example. A reaction is usually performed in 1 to 20 hours in 50 degrees C - 150 degrees C.

[0015] By said general formula (1), when X is the compound which is a polybasic acid radical, by

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/02/02

epoxy acrylate resin and its acid-anhydride conversion object are used as the resin constituent for solder resists in connection with the densification of a printed wired board, there is also a problem that sufficient dependability cannot be demonstrated.

[0005] Thus, there was nothing that fully satisfies the pewter thermal resistance required for the solder resist of a printed wired board in which cold cure is possible and the development by the dilute-alkali water by the photograph method is possible, moisture resistance, adhesion, chemical resistance, plating-proof nature, an electrolysis-proof corrosive, and the dependability required of insulating-layer hardening film, such as high density mounting boards, such as MCM, at a list from viewpoints, such as heat-resistant constraint of a substrate ingredient and a manufacturing facility.

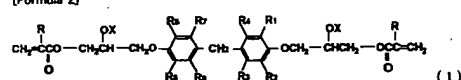
[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer the hardenable resin constituent which makes the hardenable resin and it in which the development by the dilute-alkali water by cold cure and the photograph method 180 degrees C or less is possible a main resinous principle. Moreover, the purpose of this invention is to offer the hardenable resin constituent excellent in the dependability required of the insulating layer of pewter thermal resistance required for the solder resist of a printed wired board, moisture resistance, adhesion, chemical resistance, plating-proof nature, an electrolysis-proof corrosive, and a build up substrate etc., and its hardened material.

[0007]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is hardenable resin which consists of the compound or this compound expressed with the following general formula (1), and its oligomer.

[Formula 2]



(1)

(However, R1-R8 show hydrogen, a halogen, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, and R shows hydrogen or a methyl group, and the polybasic acid radical as which X is expressed in hydrogen, the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, or —OC—A(COOH)n. A is the residue of polybasic acid and n shows 1, 2, or 3.

Moreover, this invention is hardenable resin which consists of a compound which the low-grade alkyl ester of an acrylic acid (meta) or (meta) an acrylic acid is made to react to the epoxy resin which becomes the benzene ring from the epoxy compound of a bisphenol female mold or this compound which may have a halogen or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-6, and its oligomer, and is obtained. Furthermore, this invention is hardenable resin which consists of a compound which has the ester bond which a polybasic acid compound is made to react to hardenable resin, and is obtained from the compound which an acrylic acid (meta) is made to react to said epoxy resin, and is obtained.

[0008] moreover, the compound whose X in a general formula (1) of this invention is a polybasic acid radical — more than 5 mol % — it is the aforementioned hardenable resin to contain.

Furthermore, this invention is the aforementioned hardenable resin whose rate of the polybasic acid radical in X is 10 - 100-mol the range in which it is % in a general formula (1).

[0009] Moreover, this inventions are the hardenable resin constituent which uses hardenable resin, an aforementioned light, or an aforementioned thermal polymerization initiator as an indispensable component, and a hardenable resin constituent which contains polyfunctional acrylate further in this constituent. Furthermore, all the range of this invention is 120-180 degrees C, and it is the aforementioned hardenable resin constituent whose rate of hardening at the time of making the setting time into 1 hour is 80 - 95%. Moreover, this invention is a resin hardened material which hardens the aforementioned hardenable resin constituent with light or heat, and is obtained.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

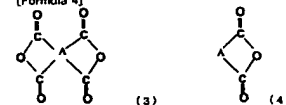
2006/02/02

JP.2003-026762.A [DETAILED DESCRIPTION]

4/11 ページ

the general formula (1), X can make it able to react with acid 1 anhydride expressed with the compound, a polybasic acid compound and acid 2 anhydride typically expressed with the following general formula (3), or the following general formula (4) of H, and can manufacture. Moreover, as polybasic acid, it can also be trimellitic anhydride etc.

[Formula 4]



(3)

(4)

(However, A shows the residue of the polybasic acid of aromatic series or aliphatic series, and may have a substituent)

[0016] As acid 2 anhydride, a diphenyl ether tetracarboxylic acid anhydride, a diphenylsulfone tetracarboxylic acid anhydride, a biphenyl tetracarboxylic acid anhydride, a naphthalene tetracarboxylic acid anhydride, an anthracene tetracarboxylic acid anhydride, a phenanthrene tetracarboxylic acid anhydride, a hexafluoro isopropylidene screw (phthalic-acid anhydride), an ethylene glycol screw (anhydride TORIMETO), a methyl cyclohexene tetracarboxylic acid anhydride, a tetramethyl disiloxane tetracarboxylic acid anhydride, etc. are mentioned. Preferably, a biphenyl tetracarboxylic acid anhydride, a diphenyl ether tetracarboxylic acid anhydride, pyromellitic dianhydride, and a benzophenone tetracarboxylic acid anhydride are mentioned.

[0017] As acid 1 anhydride, there are a maleic anhydride, a succinic anhydride, itaconic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, methyl hexahydro phthalic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, an anhydrous methyl NAJIKKU acid, a DODESHINIRU succinic anhydride, anhydrous chloroformic acid, and trimellitic anhydride, for example. Preferably, a tetrahydrophthalic anhydride is mentioned.

[0018] In a general formula (1), in order for X to obtain a single compound or oligomer, when the amount reaction of theory of one kind of compound chosen from an acrylic acid (meta) or (meta) acrylic ester is typically carried out with the epoxy compound or oligomer expressed with a general formula (2) or X of the compound expressed with a general formula (1) or oligomer carries out the amount reaction of theory of one kind of polybasic acid compound with the compound of H, it is obtained. In order to obtain the compound or oligomer from which X differs, it is obtained by using together two or more kinds of compounds chosen from an acrylic acid (meta) or (meta) acrylic ester, or a part of X [at least] of a general formula (1) making the compound of H, or oligomer and two or more kinds of polybasic acid compounds react, or making the polybasic acid below the amount of theory react to H. For example, it is also possible as polybasic acid to use together acid 1 anhydride and acid 2 anhydride, and the rate of more than 5 mol % of X and the polybasic acid radical which it is advantageous % and 10-100-mol making 20-80-mol % into a polybasic acid radical still more preferably, and is more preferably produced from acid 1 anhydride and acid 2 anhydride is preferably good to carry out to about 10 / 90 to 90/10. In addition, although two X [in a general formula (1)] and acids 2 anhydride may react and oligomer may be formed when acid 2 anhydride is used, this is also thermosetting resin of this invention.

[0019] The hardenable resin constituent of this invention is obtained by blending a photopolymerization initiator and a radical polymerization initiator with the thermosetting resin of this invention. In addition, it is also advantageous to blend polyfunctional acrylate, more than 30wt% of the resinous principle in the hardenable resin constituent of this invention (component used as resin and the resin after hardening) — it is preferably good more than 50wt% and that more than 70wt% is thermosetting resin of this invention more preferably.

[0020] Well-known various photopolymerization initiators can be used as a photopolymerization initiator. As a desirable photopolymerization initiator, for example A benzoin, benzyl, benzoin methyl ether, A benzoin-iso-propyl-ether, acetophenone, 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/02/02

acetophenone, 1 and 1-dichloro acetophenone, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2-methyl-1-(4-methylthio phenyl)-2-morpholino RUPURPAN, N and N-dimethylamino acetophenone, 2-methyl anthraquinone, 2-ethyl anthraquinone, 2-tert-butyl anthraquinone, 1-chloro anthraquinone, 2-amyl anthraquinone, 2-isopropyl thioxan ton, A - dichloro benzophenone, and 2, 4-dimethyl thioxan ton, acetophenone dimethyl ketal, benzophenone, 4-methyl benzophenone, 4, and 4, 4'-bis-diethylamino benzophenone etc. is mentioned. These can be used, even if independent, or even if two or more sorts are mixed.

[0021] The compound 100 weight section to which the amount of the photopolymerization initiator used is expressed with a general formula (1) — receiving — the 0 — 100 weight section — desirable — 0.5 — 40 weight section — it is 1 — 10 weight section more preferably. Moreover, it is usually 0 — 50 weight section to the hardenability resin constituent 100 weight section, and is 1 — 20 weight section preferably. Although it is not necessary to use a photopolymerization initiator when using a thermal polymerization initiator, it is advantageous to use the hardenability resin constituent of this invention as a photo-setting resin constituent using a photopolymerization initiator, since it excels in exposure and development nature.

[0022] Furthermore, one sort of these photopolymerization initiators and a well-known photosensitizer or two sorts or more can be used for coincidence. As a photosensitizer, MIHIRAZU ketone, N, and N-dimethylamino ethyl benzoate ester, N, and N-dimethylamino isomyl benzoate ester, triethanolamine, triethylamine, etc. can be mentioned, for example, the compound 100 weight section to which the amount of the photosensitizer used is expressed with a general formula (1) — receiving — 0 — 20 weight section — desirable — 0.02 — 10 weight section — it is 0.05 — 2 weight section more preferably. Moreover, it is usually 0 — 10 weight section to the hardenability resin constituent 100 weight section, and is 0.01 — 5 weight section preferably.

[0023] In order to make thermal polymerization perform, it is desirable to blend a radical polymerization initiator, but when making only photo-curing perform, it is not necessary to blend. Benzoyl peroxide well-known, for example as a desirable radical polymerization initiator, P-chlorobenzoyl peroxide, diisopropyl peroxy carbonate, Peroxides, such as G 2-ethoxyethyl peroxy carbonate and tert-butyl par OKISHIPI Pareto, And - azobis cyclohexane-1-carbonitrile, and 1 and 1' 2, 2'-azobis - (2,4-dimethylvaleronitrile), 2 and 2' - azobis - (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), Azo compounds, such as - azobis - (methyl iso butyrate), alpha, and alpha-azobis - (isobutyronitrile), and 2 and 2' 4, 4'-azobis - (4-cyano BAREIN acid), etc. can be illustrated, the compound 100 weight section to which the amount of the thermal polymerization initiator used is expressed with a general formula (1) — receiving — the 0 — 100 weight section — desirable — 0.02 — 50 weight section — it is 0.05 — 2 weight section more preferably. moreover, the hardenability resin constituent 100 weight section of this invention — receiving — 0 — 50 weight section — it is 0.01 — 30 weight section preferably.

[0024] In order to raise properties, such as the adhesion of the resin hardened material of this invention, a degree of hardness, alkali resistance, and surface smoothness, the inside of the resin constituent which has the above-mentioned general formula (1) — the need — responding — an epoxy resin (a phenol novolak epoxy resin — A cresol novolak epoxy resin, a bisphenol methane system epoxy resin. The bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, etc. The epoxy (meta) acrylate which these epoxy resins and an acrylic acid (meta) are made to react, and is obtained. Polyfunctional (meta) acrylic ester can be blended with macromolecule partial saturation radical content resin, such as a resultant which this epoxy (meta) acrylate and acid anhydride are made to react, and is acquired, and the monofunctional list in which a polymerization is possible.

[0025] As polyfunctional (meta) acrylic ester 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, Neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, polyethylene-glycol diacrylate, Neopentyl glycol horse mackerel peat diacrylate, hydroxy pivalate neopentyl glycol acrylate, Diacylopentanol diacrylate, KAPURORAKUTAN conversion JISHIKURO penteryl diacrylate, EO denaturation phosphoric-acid diacrylate, arylation cyclohexyl diacrylate, Iso JIANU rate diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, Propionic-acid denaturation JIPENTAERSURTORUTORI (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, pen

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/02/02

desirable — 10 — 50 weight section, epoxy resin 5 — 30 weight section, the amount preferably made into 10 — 20 weight section and the viscosity of a solvent/quest, and other solid content 0 — 50 weight sections — desirable — 0 — 20 weight section.

[0030] The compound whose percentage that X is the residue of polybasic acid is 10 — 100% as hardenability resin of this invention is desirable here, and, as for the rate that the hardenability resin of this invention occupies in solid content, it is desirable that it is 50 % of the weight or more. In addition, by the case where epoxy acrylate, polyfunctional acrylate, etc. are blended with a resin constituent, when this is also the compound expressed with a general formula (1), it calculates as a compound expressed with a general formula (1).

[0031] Among the hardenability resin constituents of this invention, as a desirable thing, when the setting time is made into 1 hour in all the range of 120-160 degrees C, what shows 80 — 95% of rate of hardening is mentioned. In this case, it is good to make light or a thermal polymerization initiator contain as an indispensable component. Although the class and especially addition of the light or the thermal polymerization initiator and a photosensitizer. And as for the content, it is desirable that contain a photopolymerization initiator in 0.5 — 7 weight section, and it makes a photosensitizer contain in 0.01-2 to the hardenability resin 100 weight section of this invention. When a hardenability resin constituent is stiffened, since the dependability at the time of hardening is not filled to 80%, it is not desirable, and since the resolution in the case of development will fall if it exceeds 95%, it is not desirable.

[0032] The hardenability resin hardened material of this invention can be obtained by the well-known approach, for example, a printed circuit board — screen printing, a spray method, the roll coat method, electrostatic spray painting, a spin coat method, and the curtain coat method — a resin constituent — 5-100-micrometer thickness — applying — a paint film — room temperature -140 degree C — for [heating time / 1 minute -] 120 minutes — desirable — 60 degrees C - 120 degrees C — heating time — it is made to dry for [5 minutes -] 60 minutes, and a hardened material is further obtained by UV irradiation or heating. 100 degrees C - 270 degrees C of heat-curing conditions are usually 160-250 degrees C preferably, and heating time is 30 minutes — 2 hours.

[0033] When a resin constituent is alkali development nature resin, a photo mask is directly contacted to a paint film after spreading desiccation by the aforementioned approach, subsequently ultraviolet rays are irradiated, and dissolution removal of the non-irradiated part of a paint film is carried out in alkali water solutions, such as a further 0.1 — 2% of the weight sodium carbonate water solution, 0.1 — 2% of the weight diethanolamine, and a 0.1 — 2% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution. Furthermore, in this, it is 160-250 degrees C preferably, and 100 degrees C - 270 degrees C of hardened materials are obtained, when heating time heat-hardens in 30 minutes — 2 hours.

[0034] In order the development by the thin alkali water solution is possible and to obtain the hardening film in which patterning was carried out by light, the resin constituent containing the hardenability resin which has a polybasic acid radical as X in a general formula (1) is used. In a general formula (1), the percentage of the polybasic acid radical in X is 10 — 100%, and is 50 — 100% of range preferably. It is hard to dissolve the unexposed section in an alkali water solution that the rate of a polybasic acid radical is less than ten.

[0035] [Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention to a detail.

the inside of a 500ml 4 opening flask with example 1 reflux condenser — 4 and 4 - screw (2, 3-epoxy propyloxy)-3, 3', and '5, 5' - tetramethyl diphenylmethane (epoxy resin A) 68.36g (0.355eq) To 195.30g of weight per epoxy equivalent, and eq. 25.22g (0.35Eq) 2, 0.04g of 6-tert-butyl-p-cresol of acrylic acids, Benzyl-chloride triethyl ammonium 0.16g, tetraethylammonium star's picture 0.35g, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 23.53g were added, heating stirring was carried out at 80-90 degrees C for 24 hours, and the epoxy acrylate solution was obtained. 117.65g (94.11g of solid content) of next, this epoxy acrylate solution To 0.352Eq.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/02/02

TAERISURTORUTORI (meta) acrylate, PO denaturation TORIMECHI roll trimethylolpropane triacrylate, Tris (acryloxyethyl) isocyanurate, propionic-acid denaturation dipentaerythritol hexaacrylate, Dipentaerythritol hexaacrylate, KAPURORAKUTAN denaturation dipentaerythritol hexaacrylate, 1, 3-screw (3-acryloxypropyl) - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disloxane, 1, 3-screw (3-acryloxypropyl) - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disloxane etc. can be mentioned. [0028] In addition, an inorganic bulking agent (for example, talc, a silica, an alumina, and a barium sulfate) — Magnesium oxide etc. and a thixotropy agent (for example, Aerosil etc.), Thermoplastic elastomer and a rubber component (acrylic nitrile rubber, nitril butadiene rubber, etc.), Melamine resin (for example, a hexamethoxy melamine, a hexa butoxy melamine, etc.), A leveling agent (for example, silicone, a fluorine system polymer, an acrylic copolymer, etc.), a silane coupling agent (for example, epoxy group content trimethoxysilane —) It is possible to add sulphydryl group content trimethoxysilane, etc. color pigments (for example, cyanine Green, cyanine blue, etc.), a defoaming agent, an ultraviolet ray absorbent, an anti-oxidant, polymerization inhibitor, a leveling agent, etc.

[0027] The above-mentioned polyfunctional (meta) acrylate can be used as polyfunctional (meta) acrylate used with the resin constituent of this invention. Preferably Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, 2-ethoxyethyl (meta) acrylate, Hydroxy (meta) acrylate, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, 1,6-hexanediol (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, neopentyl glycol horse mackerel PETOJI (meta) acrylate, Hydroxy pivalate neopentyl glycol (meta) acrylate, JISHKUROPENTANIRUJI (meta) acrylate, KAPURORAKUTAN conversion JISHKUROPENTANIRUJI (meta) acrylate, EO denaturation phosphoric-acid di(meth)acrylate, arylation cyclo HEKSHIRUJI (meta) acrylate, Iso JIANURETOJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, JIPENTAERSURTORUTORI (meta) acrylate, propionic-acid denaturation JIPENTAERSURTORUTORI (meta) acrylate, Pentaerythritol (meta) acrylate, PO denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, EO denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, tris (acryloxyethyl) isocyanurate, Propionic-acid denaturation dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, KAPURORAKUTAN denaturation dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, 1, 3-screw (3-acryloxypropyl) - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disloxane etc. is mentioned. These polyfunctional (meta) acrylate is, [0028] which may make the above-mentioned photo-curing or heat curing still more sufficient thing, may use in order to raise the chemical resistance of a hardened material, acid resistance, thermal resistance, a mechanical characteristic, a dielectric constant, a dielectric dissipation factor, etc., may use independently, may combine two or more sorts and may be used, the amount of [in the case used of blending polyfunctional (meta) acrylate] — the hardenability resin 100 weight section of this invention — receiving — usually — the 5 — 100 weight section — for improvement in a dielectric constant and a dielectric dissipation factor, it is further chosen in the range of 10 — 50 weight section preferably. Since hard facing is too good when under 5 weight sections of a photoresist are [this amount] inadequate, and the improvement effectiveness, such as the chemical resistance of a hardened material, acid resistance, thermal resistance, a mechanical characteristic, and a dielectric, is not fully demonstrated and exceeds the 100 weight sections, a crack arises in a surface layer, or it becomes is hard to be hardened to the interior. Moreover, this amount used is usually 2.5 — 50 weight section to the hardenability resin constituent 100 weight section, and is 5 — 25 weight section preferably.

[0029] Although the hardenability resin which consists of the compound or oligomer expressed with a general formula (1) that the hardenability resin constituent for considering as the resin hardened material of this invention was described above is made indispensable and additives, such as a photopolymerization initiator, are blended, there is the following as a desirable constituent. As opposed to the hardenability resin 100 weight section of this invention Photopolymerization initiator: 1 — 20 weight section, desirable — 1 — 5 weight section and photosensitizer: 0.01 — 5 weight section — desirable — 0.5 — 2 weight section — radical polymerization initiator: — 0.01 — 30 weight section — desirable — 0.05 — 2 weight section — polyfunctional (meta) acrylate [of three or more organic functions]: — 5 — 50 weight section —

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/02/02

25.89g (cable address BPDA) (0.176Eq) of biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 13.39g (cable address THPA) (0.088Eq) of tetrahydro acid 2 anhydrides, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (cable address PGMEA) 79.18g is added. It agitated under heating at 123-128 degrees C first for 2 hours, and after checking that there is no non-dissolved solid-state, as a result of lowering temperature and performing heating churning of 8 hours at further 59-62 degrees C, the ***** resin solution of light yellow transparency was obtained. The resin solid content concentration of this solution was 56.5%, and the solution acid number was 54.0 mgKOH/g. The NMR chart of this resin is shown in drawing 1.

[0036] 117.65g (94.12g of solid content) of epoxy methacrylate solutions obtained like example 2 example 1 BPDA34.70g (0.238Eq) and PGMEA75.86g are added to 0.352Eq. It agitated under heating at 123-128 degrees C first for 2 hours, and after checking that there is no non-dissolved solid-state, as a result of lowering temperature and performing heating churning of 8 hours at further 59-62 degrees C, the ***** resin solution of light yellow transparency was obtained. The resin solid content concentration of this solution was 56.5%, and the solution acid number was 52.0 mgKOH/g.

[0037] In a 500ml 4 opening flask with an example of comparison 1 **** condenser, it is 181.91g (EXmade from Kyoisha Chemistry— 5000) (145.53g of solid content) of cresol novolak mold epoxy acrylate solutions. To 0.5Eq, THPA76.08g (0.5Eq), PGMEA134.57g, Tetraethylammonium star's picture 0.44g was added and it agitated under heating at 90-100 degrees C for 2 hours, and after checking that there is no non-dissolved solid-state, as a result of lowering temperature and performing heating churning of 8 hours at further 59-62 degrees C, the ***** resin solution of light yellow transparency was obtained. The resin solid content concentration of this solution was 56.5%, and the solution acid number was 56.8 mgKOH/g.

[0038] In the resin solution 58.31 weight section obtained in the example 3 example 1, the trimethylol propane EO denaturation thoria chestnut rate (Toogosei make M-360) 14.12 weight section, The 2-methyl-1-(4-methylthio phenyl)-2-morpholino RUPURPAN (IRUGA cure 907) 1.41 weight section, The 4 and 4'-bis-diethylamino benzophenone (alias name MIHIRAZU ketone) 0.05 weight section, Epoxy resin A or the epoxy resin B(YXmade from Japan epoxy resin— 4000 H) 10.72 weight section, Added the silane coupling agent 0.54 weight section, the leveling agent 0.277 weight section, and the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PEGMEA) 14.67 weight section, and stir for 3 hours, it was made to dissolve at a room temperature, and the hardenability resin constituent was obtained.

[0039] The [manufacture approach of a heat ultraviolet-rays resin hardening film substrate and a hardening film] With the spin coat method, on the glass epoxy group plate (FR-4), the heat ultraviolet-rays resin constituent prepared in the example 3 was completely applied on the vacuum-plating-of-aluminum silicon wafer, and carried out pre-drying for 10 minutes 110 degrees C. Next, through the photo mask, with the ultrahigh pressure mercury lamp, light with a wavelength of 365nm was exposed two times 200 mJ/cm, and the paint film was developed for 30 seconds in the 1% of the weight diethanolamine water solution, was irradiated two times 1800 mJ/cm as a postexposure, and was heat-hardened for 60 minutes at 160 degrees C after that. The obtained hardening coat is very uniform at 50-micrometer thickness, and the front face was excellent in smooth nature. The coat which carried out spreading hardening on the vacuum-plating-of-aluminum silicon wafer was made to exfoliate from a silicon wafer by making a hydrochloric acid immersed, and the hardening film was obtained.

[0040] The [evaluation approach of a hardening coat] The property was measured by the following approaches using the heat ultraviolet-rays resin hardening film substrate and hardening film which were manufactured by the above-mentioned approach.

[0041] Drying [of a paint film]: It evaluated according to JIS-K5400. The rank of evaluation is as follows.

Q. — thing **: in which a tuck is not accepted at all — thing x: in which a tuck is accepted slightly — what a tuck is notably accepted in [0042] Development nature to an alkali water solution: Negatives were developed by being immersed in 1% of the weight of a diethanolamine water solution for 30 seconds. Viewing estimated after development the resin which is expanded by 40 times and remains.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/02/02

O : — thing **: currently developed completely — the part with the part which is not developed thinly of which thing : development is not done — rather — a certain thing [0043] Glass transition temperature: Hardening film which exfoliated from the silicon wafer (width of face of 5mm, die length of 15mm) It considered as the test piece, and the viscoelasticity was measured with the viscoelasticity measuring device (DMA, product made from UBM), and peak temperature of tandelta was made into glass transition temperature.

[0044] Hardenability: It applied so that it might be set to 4-6 micrometers with a spin coat method on a silicon wafer, and it was made to dry and harden on the above and these conditions. The spectrum was measured with the transmission method in FT-IR. It asked for the rate of hardening with rate of change on the basis of hardening before from the surface ratio of the absorption spectrum (1405cm⁻¹) of field domestic disturbance angle vibration of a double bond, and the stretching vibration (1500cm⁻¹) of a benzene nucleus.

[0045] Moisture resistance: What carried out spreading hardening was used as the test piece at the glass epoxy group plate (FR-4), and the appearance change of the hardening film after 2-hour boiling was visually observed by 100-degree C boiling underwater.

O x as which swelling is regarded by some **: appearance-change-less **:hardening film : [0046] as which swelling and deformation are regarded by most part of the hardening film Solder thermal resistance: What carried out spreading hardening was used as the test piece at the glass epoxy group plate (FR-4), 10-second immersion of the test piece to a 260-degree C solder bath was performed 10 times according to JISC6481, and change of an appearance was observed visually. The rank of evaluation is as follows.

O : appearance-change-less **: discoloration is accepted in some hardening film.

x: [0047] in which it floats in most part of the hardening film, and peeling and solder diving are accepted Adhesion with a substrate: The cross cut was put into the coat which carried out spreading hardening on the copper-clad substrate so that at least 100 squares might be made, subsequently, the peeling trial was performed using adhesive tape (a Scotch tape, Sekisui Chemical make), and the desquamative state of the squares was observed visually. The rank of evaluation is as follows.

O : what exfoliation is accepted in at 21 or more points during the point of measurement of thing x:100 in which exfoliation is accepted the point in [1-20] the point of measurement of thing **:100 in which exfoliation is accepted at all in no point of measurement [0048] Alkali resistance: 25 degrees C was immersed in the same test piece as an adhesion test for 24 hours at the 5wt(%) sodium-hydroxide water solution, and the appearance after immersion was observed visually. The rank of evaluation is as follows.

O x as which some **: appearance-change-less **:hardening film separates : [0049] in which a float is looked at by most part of the hardening film, and the hardening film separates easily Acid resistance: 25 degrees C was immersed in the same test piece as an adhesion test for 24 hours at the 5wt(%) hydrochloric-acid water solution, and the appearance after immersion was observed visually. The rank of evaluation is as follows.

O x in which some **: appearance-change-less **:hardening film separates : [0050] in which a float is looked at by most part of the hardening film, and the hardening film separates easily Solvent resistance: The same test piece as an adhesion test was immersed for 10 minutes at 40 degrees C into the N-methyl-2-pyrrolidone, and the appearance after immersion was observed visually. The rank of evaluation is as follows.

O x as which swelling is regarded by some **: appearance-change-less **:hardening film : [0051] as which swelling and osmosis of a solvent are regarded by most part of the hardening film Gold-plate [-proof] nature: After having performed gold plate for 10 minutes on condition that 40 degrees C of solution temperature, and current density 1 A/dm² using "auto RONEKKUSU Cl" (liquid gilding by the cel REXX company) after making the same test piece as an adhesion test immersed in a sulfuric-acid water solution 10%, and depositing gold plate with a thickness of 2.0 micrometers, the condition of a paint film was similarly estimated as acid resistance.

[0052] Pressure-cooker [-proof] nature: After examining the glass epoxy group plate which gave the copper pattern with pressure cooker test equipment (Tabai Espec Corp. make) for 300 hours on condition that 121 degrees C, 100%RH, and two atmospheric pressures, the condition of

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/02/02

the hardening coat on a copper pattern was observed under the microscope. The rank of evaluation is as follows.

O x as which air bubbles and peeling are regarded by some **: appearance-change-less

**hardening film : [0053] as which air bubbles and peeling are regarded by most part of the hardening film Thermal [-proof] cycle nature: The number of cycles until it gives the temperature cycle for -65 degrees C and 125 degrees C with a gaseous-phase cold energy impact tester (Tabai Espec Corp. make) and a crack and peeling generate the glass epoxy group plate which gave the copper pattern on the hardening film was measured.

[0054] It blended using the various ingredients shown in Table 1 like the example 3 using the resin solution obtained in the four to example 6 examples 1-2 by the combination presentation (a numeric value is the weight section) shown in Table 1, the photopolymer constituent was produced, the photopolymer hardening film substrate and the hardening film were produced by the same approach as an example 3, and the property was measured by the same approach as an example 3.

[0055] It blended using the various ingredients shown in Table 1 like the example 3 using the resin solution obtained in the example 1 of example of comparison 2 comparison by the combination presentation (a numeric value is the weight section) shown in Table 1, the heat ultraviolet-rays resin constituent produced, the heat ultraviolet-rays resin hardening film substrate and the hardening film produced by the same approach as an example 3, and the property measured by the same approach as an example 3. The unit of the figure of Table 1 is the weight section.

[0056]

(Table 1)

配合剤	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 2
実施例 1 の樹脂	58.31		58.31	58.31	
実施例 2 の樹脂		58.31			58.31
比較例 1 の樹脂					
MD-560	14.13	14.13	14.13		
DPEBA				14.13	14.13
Isoprene 907	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
ビタドロン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
エポキシ樹脂 A	10.72	10.72		10.72	
エポキシ樹脂 B		10.72	10.72		10.72
UVカブ 170F 剤	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
レベリング剤	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
POBMEA	14.67	14.67	14.67	14.67	13.014

[0057]

(Table 2)

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 2
樹脂の硬固性	○	○	○	○	○
硬固性	○	○	○	○	×
ガラス転移温度 (°C)	240	250	240	250	180
硬化性 (%)	81	80	85	90	60
耐湿性	○	○	○	○	△
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	△
耐薬性	○	○	○	○	×
耐アルカリ性	○	○	○	○	○
耐酸性	○	○	○	○	○
耐薬液性	○	○	○	○	○
耐食塩水性	○	○	○	○	○
耐アルカリ/酸性	○	○	○	○	×
耐マテリアリティ	>600	>600	>600	700	100
耐マテリアリティ	○	○	○	○	△

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/02/02

[0058]

[Effect of the Invention] According to this invention, the development by the dilute-alkali water by cold cure and the photograph method 150 degrees C or less is possible, and since it is not only suitable for the solder resist of a printed wired board, but [since it excels in pewter thermal resistance, moisture resistance, a degree of hardness, chemical resistance, plating-proof nature, and an electrolysis-proof corrosive,] excels in dependability further, it is suitable as an interlayer insulation film for chip mounting substrates, such as a build up substrate and CSP.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The NMR chart of hardenability resin

[Translation done.]